

**1AP20 Rec'd PCT/PTO 07 APR 2006**

Procédé d'élaboration d'un produit plat en alliage de zirconium,  
produit plat ainsi obtenu et grille de réacteur de centrale nucléaire  
réalisée à partir de ce produit plat.

L'invention concerne le domaine des produits plats (tôles et feuillards) en alliage de zirconium utilisés, notamment, pour fabriquer des éléments d'un réacteur de centrale nucléaire à eau légère.

5 Dans les réacteurs nucléaires à eau légère, les grilles en alliage de zirconium qui maintiennent les crayons (les tubes renfermant le combustible) forment des cellules dans lesquelles les crayons sont insérés et maintenus par des ensembles de moyens rigides et de moyens élastiques.

Ces grilles sont soumises à des phénomènes de croissance sous 10 irradiation, sous l'effet desquels les dimensions des cellules se modifient au fil de l'utilisation du réacteur. Cette modification rend le maintien des crayons de plus en plus lâche, et les grilles finissent par ne plus jouer leur rôle de façon satisfaisante.

Il a été proposé dans le document EP-A-0 220 060 de réaliser ces 15 grilles à partir d'un produit plat en alliage de zirconium entièrement recristallisé possédant une texture particulière. Cette texture est telle que les facteurs de Kearns mesurés selon la direction transversale et la direction longitudinale de la cellule, lorsque la grille est en place, sont combinés pour que l'irradiation de la grille au cours du fonctionnement du réacteur provoque une contraction de la 20 cellule et non une augmentation de sa section. Ainsi, le serrage exercé par la grille sur les crayons tend à augmenter au lieu de diminuer.

Il faut noter que le document EP-A-0 220 060 ne propose pas de procédé permettant d'obtenir effectivement la texture recherchée. On connaît des procédés permettant d'obtenir cette texture, mais ils ne peuvent être utilisés en 25 raison de problèmes majeurs de tenue à la corrosion du réacteur.

Le but de l'invention est de proposer un procédé d'élaboration d'un produit plat, tôle ou feuillard, d'alliage de zirconium comportant notamment comme élément d'addition du niobium et non recristallisées à 100%, destinée notamment à la fabrication de grilles de réacteurs de centrales nucléaires à eau

légère, résolvant les problèmes liés à la croissance sous irradiation du métal, tout en conservant des propriétés de tenue à la corrosion suffisantes.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé d'élaboration d'un produit plat en alliage de zirconium présentant un facteur de Kearns FT compris entre 0,30 et 0,70, caractérisé en ce que :

- on élabore un lingot d'alliage de zirconium de composition, en pourcentages pondéraux :

- Nb = 0,5 à 3,5%
- Sn = 0 à 1,5%
- Fe = 0 à 0,5%
- Cr + V = 0 à 0,3%
- S = 0 à 100ppm
- O = 0 à 2000ppm
- Si = 0 à 150ppm

le reste étant du zirconium et des impuretés résultant de l'élaboration

- on met en forme ledit lingot

- on exécute un ou plusieurs laminages à chaud dudit lingot mis en forme, pour obtenir un produit plat, le dernier desdits laminages à chaud étant exécuté entre  $(810-20xNb\%)^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  et n'étant suivi d'aucune opération de

trempe depuis la phase  $\alpha+\beta$  ou  $\beta$

- on exécute éventuellement un recuit du produit plat à une température n'excédant pas  $800^{\circ}\text{C}$  ;

- on exécute un ou plusieurs cycles de laminage à froid et recuit du produit plat, lesdits recuits n'ayant pas lieu à plus de  $800^{\circ}\text{C}$ .

Dans un exemple de mise en œuvre, la teneur en Nb de l'alliage est de 0,5 à 1,5%.

Ledit dernier laminage à chaud est exécuté de préférence à une température de  $\pm 130^{\circ}\text{C}$  autour de la température du transus  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$  de l'alliage.

Le dernier desdits laminage à chaud est exécuté de préférence entre  $820-(20xNb\%)$  et  $1100^{\circ}\text{C}$ .

L'édit dernier laminage à chaud est exécuté de préférence entre 900 et 1030°C.

L'invention concerne également un produit plat d'alliage de zirconium présentant un facteur de Kearns FT compris entre 0,30 et 0,70, caractérisé en ce 5 qu'il est obtenu par le procédé précédent.

L'invention concerne enfin une grille de maintien des crayons de combustible dans un réacteur de centrale nucléaire à eau légère, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par mise en forme d'un produit plat du type précédent.

Comme on l'aura compris, l'invention consiste à élaborer un produit 10 plat, qu'on peut qualifier de tôle ou de feuillard selon son épaisseur finale, présentant une excellente stabilité dimensionnelle sous irradiation dans le sens travers (par rapport à la direction de laminage). Cette stabilité dimensionnelle résulte de l'obtention, après l'élaboration du produit plat, d'une texture telle que le facteur de Kearns dans le sens travers FT soit supérieur ou égal à 0,30, dans la 15 pratique compris entre 0,30 et 0,70, contre moins de 0,25 dans les procédés standard actuels et 0,4 à 0,5 dans le procédé de EP-A-0 220 060 qui, par ailleurs, exige un état entièrement recristallisé du produit plat, non nécessaire dans le cas de l'invention. De cette façon, si on découpe la tôle selon une direction judicieusement choisie pour constituer, après formage, la grille de réacteur selon 20 l'invention, on obtient une grille présentant une excellente stabilité dimensionnelle sous irradiation dans la section des cellules de maintien des crayons. On évite ainsi à la fois des problèmes liés à un relâchement excessif du maintien des crayons ou, au contraire, à un serrage, à terme excessif, des crayons dans les cellules.

25 Ce résultat est obtenu par l'application à un alliage Zr-Nb (pouvant aussi contenir un ou plusieurs des éléments Sn, Fe, Cr, V, S, O et Si à des teneurs significatives) de traitements thermiques et thermomécaniques qui seront décrits plus loin.

On rappelle que le grandissement des grilles sous irradiation est lié à 30 trois paramètres :

- la texture de la tôle ou du feuillard, sur laquelle on peut jouer pour obtenir un facteur de Kearns allant dans le sens d'un grandissement ou d'un

rétrécissement suivant un axe privilégié (croissance libre) ; un facteur de Kearns inférieur à 0,33 dans une direction donnée correspond à une croissance libre donnant lieu à un grandissement dans cette même direction, et un facteur de Kearns supérieur à 0,33 correspond à une croissance libre donnant lieu à un rétrécissement ;

- la corrosion/oxydation qui va toujours dans le sens du grandissement ;
- l'hydruration qui va également dans le sens du grandissement.

Les traitements thermiques et thermomécaniques selon l'invention, en combinaison avec la composition de l'alliage auquel il sont appliqués, permettent de moduler le facteur de Kearns dans le sens travers FT de façon à ce que, compte tenu de la morphologie et des conditions d'utilisation futures de la grille (par exemple la température et la puissance linéaire du réacteur dont elle fait partie), on n'observe qu'une croissance sous irradiation faible ou nulle.

Dans les cas où la corrosion/oxydation et/ou l'hydruration seront faibles, on aura intérêt à obtenir un FT proche de 0,33.

Dans les cas où la corrosion/oxydation et l'hydruration seront plus importantes, on aura intérêt à obtenir un FT plus élevé (jusqu'à 0,70) pour que la croissance sous irradiation résultant de ces phénomènes soit compensée par un rétrécissement par croissance libre résultant de la texture obtenue.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées suivantes :

- la figure 1 qui montre à titre de référence des figures de pôles d'un échantillon de produit plat en alliage Zr-Nb à environ 1% de Nb ayant subi un dernier laminage à chaud à 780°C ;

- la figure 2 qui montre des figures de pôles d'un échantillon de produit plat en alliage Zr-Nb à environ 1% de Nb ayant subi un dernier laminage à chaud à 900°C selon l'invention.

Les alliages de zirconium auxquels l'invention s'applique contiennent (les pourcentages sont pondéraux) :

- de 0,5 à 3,5% de Nb, en particulier 0,5 à 1,5% ;
- de préférence jusqu'à 1,5% de Sn ;

- de préférence jusqu'à 0,5% de Fe ;
- de préférence du Cr et/ou du V, avec  $\text{Cr} + \text{V} \leq 0,3\%$  ;
- éventuellement du soufre, jusqu'à 100ppm ;
- éventuellement de l'oxygène, jusqu'à 2000ppm ;
- 5 - éventuellement du silicium, jusqu'à 150ppm ;
- et les impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

Selon l'invention, après élaboration et mise en forme d'un lingot présentant la composition précitée, on exécute un ou plusieurs laminages à chaud. Ce laminage à chaud (le dernier d'entre eux s'il y en a plusieurs) doit avoir lieu alors que l'alliage de zirconium est dans l'un des domaines  $\alpha + \beta$  ou  $\beta$ , et plus précisément selon l'invention, entre une température minimale qui est fonction de la teneur en Nb de l'alliage et 1100°C. La température minimale pour ce dernier laminage à chaud est égale (en °C) à  $810-(20x\text{Nb})\%$ . Pour un alliage à 0,95% de Nb, elle est donc de 791°C. Pour un alliage à 2,5% de Nb, elle est donc 15 de 760°C. Dans la pratique, il est préférable de viser une température minimale du laminage à chaud de  $820-(20x\text{Nb}\%)$  (donc 10°C au dessus de la température minimale théorique précédemment définie), en vue de se procurer une bonne marge de manœuvre. En particulier, on s'assure ainsi que l'ensemble du produit à laminer se trouvera bien en permanence à une température convenable lors du 20 laminage. De préférence cette température du dernier laminage à chaud est située à  $\pm 130^\circ\text{C}$  autour du transus  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ ; la plage de températures optimale est le plus souvent de 900 à 1030°C. Le taux de réduction de ce dernier laminage à chaud est typiquement compris entre 50 et 95%.

Il est impératif que ce dernier laminage à chaud dans le domaine  $\alpha + \beta$  25 ou  $\beta$  ne soit suivi d'aucune opération de trempe à partir de ce même domaine. En effet, il y aurait alors formation de  $\beta\text{Zr}$  à chaud qui ferait perdre la texture lors de la trempe. On retomberait alors sur des produits présentant des caractéristiques non conformes à l'invention.

Après ce laminage à chaud et un recuit éventuel, le produit plat obtenu 30 subit les recuits et laminages à froid habituels, les recuits n'ayant pas lieu à plus de 800°C.

Il n'est pas indispensable que le produit plat obtenu à la fin du traitement soit dans l'état entièrement recristallisé. La condition  $FT = 0,30$  à  $0,70$ , qui garantit une faible croissance sous irradiation dans la direction travers, peut être satisfaite même avec un produit plat à l'état détendu ou partiellement recristallisé si les conditions de l'invention sont respectées.

A titre d'exemple, une série d'essais a été réalisée sur un lingot d'alliage de zirconium ayant la composition (en pourcentages pondéraux) :

Nb = 0,95%      O = 1350ppm      Fe = 0,037%  
Cr = 40ppm      S = 11-21ppm      C = 22ppm  
10                N = 22ppm      Al = 12ppm

Sur ce lingot de diamètre 660mm ont été réalisés sept types de traitements thermomécaniques : quatre essais de référence (E1 et E4) et trois essais conformes à l'invention (E5 à E7), selon les indications du tableau 1.

Deux autres essais selon l'invention (E8 et E9) ont été réalisés sur un  
15 lingot de diamètre 660mm et de composition :

Nb = 2,50%  
Fe = 0,05%  
O = 1300ppm  
Si = 50ppm.  
20                Le tableau 1 décrit ces divers traitements.

	E1 référence	E2 référence	E3 référence	E4 référence	E5 invention	E6 invention	E7 invention	E8 invention	E9 invention
Forgeage du lingot			900°C ( $\alpha + \beta$ ) épaisseur 200mm				900°C ( $\beta$ ) épaisseur 200mm	1050°C ( $\beta$ ) épaisseur 200mm	
Forgeage de la brame		900°C ( $\alpha + \beta$ ) épaisseur 100mm					900°C ( $\beta$ ) épaisseur 100mm	780°C ( $\alpha + \beta$ ) épaisseur 100mm	
Laminage à chaud		945°C ( $\alpha + \beta$ ) épaisseur 30mm					945°C ( $\beta$ ) épaisseur 30mm	945°C ( $\beta$ ) épaisseur 30mm	
Trempe intermédiaire	$\beta$	Oui				non			oui
Laminage à chaud	780°C, épaisseur 4,7mm	780°C épaisseur 4,7mm	700°C épaisseur 4,7mm	900°C épaisseur 4,7mm	900°C épaisseur 4,7mm	960°C épaisseur 4,7mm	945°C épaisseur 4,7mm	780°C épaisseur 6mm	
Recuit continu						700°C			
N cycles de laminage à froid et recuit	Epaisseur 0,425mm	Epaisseur 0,6mm		Epaisseur 0,425mm	Epaisseur 2,0mm		Epaisseur 0,5mm		

Tableau 1

Les textures des produits plats obtenus à la suite de ces essais ont été déterminées. On a obtenu les facteurs de Kearns FN, FT et FL figurant dans le tableau 2.

	Epaisseur (mm)	FN	FT	FL
Essai 1 (référence)	0,425	0,687	0,230	0,082
Essai 2 (référence)	0,6	0,709	0,208	0,083
Essai 3 (référence)	0,6	0,649	0,270	0,082
Essai 4 (référence)	0,6	0,649	0,269	0,084
Essai 5 (invention)	0,6	0,627	0,300	0,073
Essai 6 (invention)	0,425	0,622	0,306	0,072
Essai 7 (invention)	0,425	0,594	0,339	0,068
Essai 8 (invention)	2,0	0,308	0,645	0,047
Essai 9 (invention)	0,5	0,576	0,375	0,050

5

Tableau 2

Dans les essais de référence, on obtient comme d'habitude un accroissement de FN et une décroissance de FT lorsque l'épaisseur du produit plat décroît.

Les échantillons obtenus par le procédé selon l'invention présentent un facteur de Kearns FT significativement plus élevé que les échantillons de

référence. Si FT se situe autour de la valeur 0,33 (d'où la limite inférieure de 0,30 pour le FT des tôles selon l'invention) et si une grille est fabriquée à partir d'une portion du produit plat qui a été découpée selon une orientation adéquate, il est possible d'assurer qu'au cours de son utilisation, cette grille ne présentera que 5 de faibles variations de la section de ses cellules en l'absence de corrosion/oxydation et d'hydruration significatives. Si FT est plus franchement supérieur à 0,33, la tendance au rétrécissement sous irradiation qui en résulte permet de compenser la croissance sous irradiation résultant de la corrosion/oxydation et de l'hydruration de la grille lors de son utilisation dans des 10 conditions prévues. On évitera ainsi à la fois les problèmes qui seraient liés à une croissance excessive de cette section sous irradiation (relâchement du serrage des crayons détériorant leur maintien) et les problèmes qui seraient liés à une réduction excessive de cette section sous irradiation (serrage trop important des crayons empêchant leur insertion et leur extraction).

15 Un examen des figures de pôles d'un exemple d'échantillon obtenu par le procédé selon l'invention correspondant à l'essai E5 (figure 2), pour lequel la teneur en Nb est de l'ordre de 1% et le dernier laminage à chaud a eu lieu à 900°C, montre que les textures sont nettement plus transverses (FT élevé et FN bas) que celles d'un échantillon de référence de mêmes composition et épaisseur 20 finale correspondant à l'essai E2 (figure 1) pour lequel le dernier laminage à chaud a été effectué à seulement 780°C.

On constate également que le caractère transverse de la texture croît avec la température du laminage à chaud, qui est donc l'un des paramètres, avec la composition de l'alliage, sur lesquels on peut jouer pour obtenir un FT de la 25 valeur désirée.

Pour une température de laminage à chaud donnée (par exemple 960°C), ce caractère transverse de la texture est encore accentué lorsque la température du transus  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$  est abaissée, par exemple pour les teneurs en Nb plus élevées, ce qui peut avoir pour effet que le dernier laminage à chaud a 30 lieu dans le domaine  $\beta$  pur. C'est le cas pour l'essai 8 précédemment décrit, et dans une moindre mesure pour l'essai 9 pour lequel le dernier laminage à chaud

a été effectué dans des conditions de réduction moins sévères et à une température de 780°C, donc dans le domaine  $\alpha+\beta$  de l'alliage.

Du point de vue de la structure des échantillons, on ne constate pas de différence claire entre les produits de référence et les produits issus de l'invention  
5 après le laminage à chaud, à compositions et épaisseurs finales comparables.

Du point de vue des compositions des phases  $\beta\text{Zr}$  et  $\beta\text{Nb}$  et des précipités  $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ , on ne note pas non plus de différence sensible entre les essais de référence et les essais selon l'invention à composition de l'alliage comparable.

10 La résistance à la corrosion n'est pas, non plus, significativement affectée par l'utilisation du procédé selon l'invention.

A partir des produits plats selon l'invention, des grilles de maintien des crayons de réacteurs de centrales nucléaires sont fabriquées par les procédés habituels de mise en forme.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'un produit plat en alliage de zirconium présentant un facteur de Kearns FT compris entre 0,30 et 0,70, caractérisé en ce que :
  - on élabore un lingot d'alliage de zirconium de composition, en pourcentages pondéraux :
    - Nb = 0,5 à 3,5%
    - Sn = 0 à 1,5%
    - Fe = 0 à 0,5%
    - Cr + V = 0 à 0,3%
    - S = 0 à 100ppm
    - O = 0 à 2000ppm
    - Si = 0 à 150ppm
- 15 10 le reste étant du zirconium et des impuretés résultant de l'élaboration
  - on met en forme ledit lingot
  - on exécute un ou plusieurs laminages à chaud dudit lingot mis en forme, pour obtenir un produit plat, le dernier desdits laminages à chaud étant exécuté entre  $810-(20 \times \text{Nb}\%)$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  et n'étant suivi d'aucune opération de trempe
    - on exécute éventuellement un recuit du produit plat à une température n'excédant pas  $800^{\circ}\text{C}$  ;
    - on exécute un ou plusieurs cycles de laminage à froid et recuit du produit plat, lesdits recuits n'ayant pas lieu à plus de  $800^{\circ}\text{C}$ .
- 20 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en Nb de l'alliage est de 0,5 à 1,5%.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le dernier desdits laminages à chaud est exécuté entre  $820-(20 \times \text{Nb}\%)$  et  $1100^{\circ}\text{C}$ .
- 30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit dernier laminage à chaud est exécuté à une température de  $\pm 130^{\circ}\text{C}$  autour de la température du transus  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$  de l'alliage.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit dernier laminage à chaud est exécuté entre 900 et 1030°C.
6. Produit plat d'alliage de zirconium présentant un facteur de Kearns FT compris entre 0,30 et 0,70, caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé 5 selon l'une des revendications 1 à 5.
7. Grille de maintien des crayons de combustible dans un réacteur de centrale nucléaire à eau légère, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par mise en forme d'un produit plat selon la revendication 6.

1/1

Figure de pôle calculée  
002

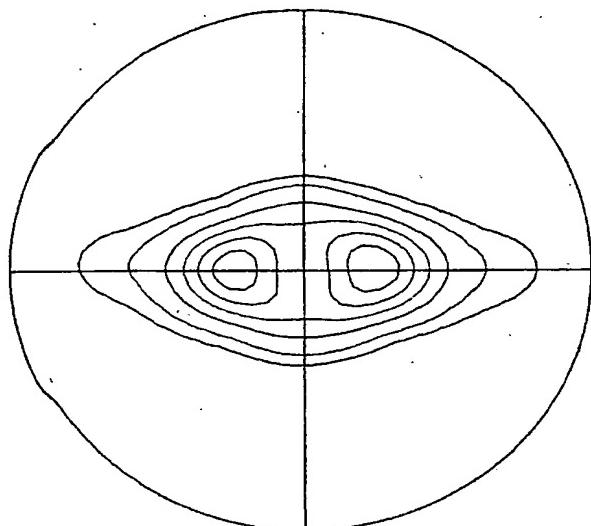


Figure de pôle calculée  
100

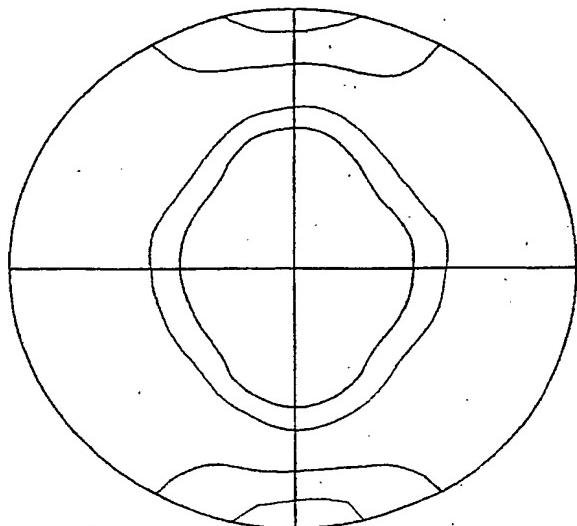


FIG.1

Figure de pôle calculée  
002

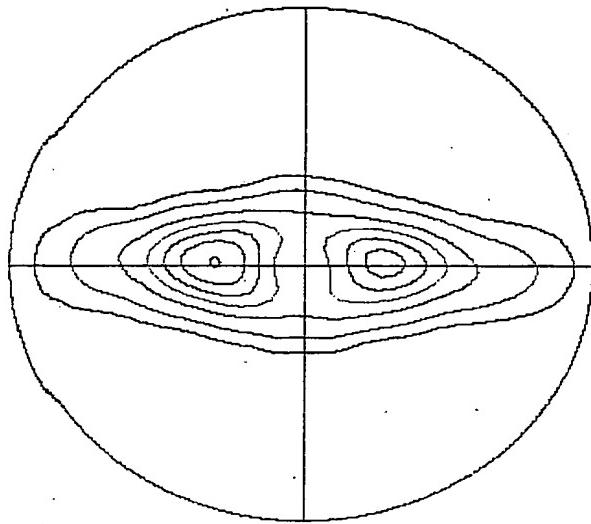


Figure de pôle calculée  
100

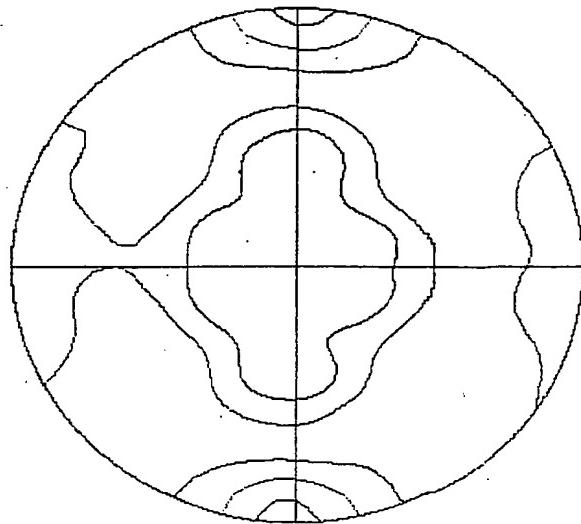


FIG.2

THIS PAGE BLANK (USPTO)